

УДК 541.515

СВОБОДНЫЕ АНИОН-РАДИКАЛЫ*

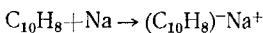
B. I. Мак-Клеланд

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 508 |
| II. Образование и устойчивость свободных анион-радикалов | 510 |
| А. Электронная структура | 510 |
| Б. Средство генераторов к электрону | 510 |
| В. Диспропорционирование | 513 |
| Г. Димеризация | 514 |
| III. Реакции свободных анион-радикалов | 517 |
| А. Реакции с органическими галогенидами | 517 |
| Б. Реакции полимеризации | 519 |
| IV. Электронные спектры | 521 |
| А. Экспериментальные результаты | 521 |
| Б. Расчеты спектров свободных анион-радикалов альтернантных углеводородов с помощью метода молекулярных орбит | 521 |
| В. Связь со спектрами генераторов и динанионов | 523 |
| Г. Отнесение наблюдаемых спектров | 524 |
| V. Образование ионных пар | 525 |
| А. Изучение образования ионных пар методом электронного парамагнитного резонанса | 525 |
| Б. Расчеты ионных пар методом молекулярных орбит | 527 |

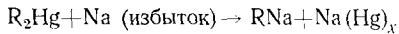
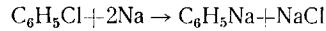
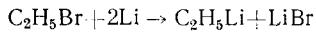
I. ВВЕДЕНИЕ

В подходящих восстановительных условиях многие органические молекулы способны присоединять один или несколько электронов. Нафталин, например, в растворе диоксана реагирует с натрием, образуя темно-зеленый раствор нафталин-натрия (называемого также нафталин-дом натрия)



Эта реакция происходит за счет переноса валентного электрона атома натрия на низшую молекулярную орбиту нафталина¹. В настоящее время известно много реакций такого рода. В каждом таком случае образуются отрицательные ионы, содержащие один неспаренный электрон, для которых было предложено название свободные анион-радикалы (AP) **. Исходную молекулу, из которой образуется AP, называют *генератором* AP.

Необходимо строго различать свободные анион-радикалы, образующиеся как указывалось выше, и металлоорганические соединения, получаемые в соответствии с реакциями типа

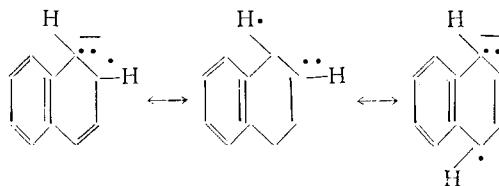


* Chem. Rev., 64, 301–315 (1964). Перев. с англ. К. А. Билевича.

** Известны также неароматические AP, например CO_2^{-2} . Такие анион-радикалы в настоящем обзоре не рассматриваются.

Такие металлоорганические соединения, не являющиеся свободными радикалами, можно рассматривать как производные соответствующих углеводородов, полученные путем замещения атома водорода на щелочной металл. Превосходный обзор таких металлоорганических соединений сделан Коатсом³. Во многих случаях возможно дальнейшее обратимое восстановление АР. Образующиеся дианионы, хотя они и не являются свободными радикалами, проявляют много общего с АР.

Условия, в которых может образоваться устойчивый АР, обсуждаются ниже. Здесь необходимо лишь указать, что для образования анион-радикала молекула генератора в условиях эксперимента должна обладать значительным сродством к электрону. Генераторами АР обычно являются ароматические или ненасыщенные соединения^{4, 5}. С точки зрения теории молекулярных орбит (МО), это означает, что молекула генератора должна иметь незанятую МО с достаточно низким уровнем энергии; в случае ароматических соединений — такой орбитой является разрыхляющая П-орбита¹; неспаренный электрон делокализуется всей ароматической системой в целом. Образование АР представляет интерес с точки зрения теории валентности. Делокализация электрона и стабилизация иона происходят за счет резонанса между довольно необычными структурами типа



Наиболее употребительными восстановительными агентами, используемыми для получения АР, являются щелочные металлы в присутствии полярных растворителей^{4, 5, 7}, таких как эфир, диоксан или аммиак. АР были получены также восстановлением щелочноземельными металлами и их амальгамами^{8, 9}, алкильными¹⁰ и арильными¹¹ соединениями щелочных металлов в полярных растворителях. АР образуются в качестве промежуточных соединений при восстановлении цинком в щелочной среде или глюкозой в растворе этилата натрия¹². При электрохимическом восстановлении также происходит образование анион-радикалов. В последнем случае концентрация АР оказывается достаточной для измерения их спектров ЭПР^{13–15}. Объединение электрохимических методов и метода ЭПР оказалось мощным оружием для изучения АР^{16, 17}. Этим методом было изучено образование АР в водных растворах производных алифатических углеводородов¹⁸.

За последнее время проведено большое число работ по изучению АР. Частично это объясняется тем, что АР являются очень удобными системами для квантово-механических расчетов. Интерпретация спектров адсорбции в видимой и УФ областях, так же как и спектров ЭПР, дает возможность проверки основных положений современной теории. Вследствие радикальной природы изучаемых объектов, исследование спектров ЭПР дает некоторые дополнительные данные относительно ассоциации ионов, которые обычно получают на основании изучения электропроводности. Большой интерес представляют реакции, в которые вступают АР. Анион-радикалы и дианионы промежуточно образуются при восстановлении органических молекул щелочными металлами в жидком аммиаке^{19, 20}. С помощью теоретических расчетов удалось предсказать образующиеся продукты восстановления^{21, 22}. Изучены реакции переноса электронов в растворах органических галогенидов, аналогичные реак-

циям галсидных алкилов с парами натрия в газовой фазе. АР инициируют многие реакции полимеризации. Наконец, АР промежуточно образуются при фотолизе ароматических соединений²³.

Цель настоящего обзора заключается в изложении некоторых аспектов исследования АР, представляющих значительный интерес; приведены некоторые литературные данные о применении метода МО для интерпретации свойств АР. Поскольку спектрам ЭПР посвящено значительное число обзоров²⁴⁻²⁸, в настоящем обзоре приведены только наиболее важные ссылки, имеющие отношение к рассматриваемой проблеме.

II. ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ СВОБОДНЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ

A. Электронная структура

Для качественной интерпретации свойств АР может быть использован метод МО в приближении Хюккеля. В этой трактовке π -электроны располагаются на ψ_i орбитах, являющихся линейными комбинациями атомных орбит φ_μ типа $2p_z$, суммированных по всем $(2N)$ атомам μ сопряженной системы

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{2N} c_{i\mu} \varphi_\mu, \quad i = 1, 2, \dots, 2N \quad (1)$$

Коэффициенты $c_{i\mu}$ находят различными способами. Каждой величине ψ соответствует собственное значение E_i , отождествляемое с энергией электрона, занимающего ψ_i орбиту. Значения энергии E_i , рассчитанные по методу Хюккеля, принимают вид $E_i = \alpha + \chi_i \beta$, где α —кулоновский интеграл углерода, а β —обменный интеграл двух соседних атомов углерода. Значения α и β отрицательны.

В основном состоянии N орбит с наименьшей энергией в соответствии с принципом Паули заняты $2N$ электронами. Следовательно, общая энергия π -электронов

$$\sum_{i=1}^N 2E_i = 2N\alpha + 2\beta \sum_{i=1}^N \chi_i. \quad (2)$$

Когда генератор принимает дополнительный электрон с образованием АР этот электрон должен занимать ψ_{N+1} -орбиту с энергией $E_{N+1} = \alpha + \varphi_{N+1}\beta$ (φ_{N+1} обычно имеет отрицательное значение). Свойства АР в значительной степени зависят от природы ψ_i и величины E_{N+1} .

B. Сродство генераторов к электрону

1. Расчеты сродства к электрону

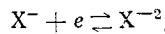
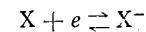
Сродство генератора к электрону определяет многие свойства АР. Если для генератора приведены расчеты по методу МО, то его сродство к электрону, в соответствии с теоремой Копмана²⁹, численно приближенно равно энергии низшей незанятой орбиты и противоположно последней по знаку. Описан приблизительный метод расчета сродства к электрону альтернативных углеводородов²⁹.

По методу Хюккеля сродство к электрону также связывается с энергией низкой незанятой орбиты и имеет значение — $(\alpha + \varphi_{N+1}\beta)$.

2. Экспериментальные данные

Полярографическое восстановление ароматических и ненасыщенных углеводородов широко исследовалось³⁰. В растворителях с низкой активностью протона, таких как диметилформамид или 96%-ный диоксан,

первая стадия восстановления заключается в присоединении одного электрона к молекуле углеводорода с образованием АР. При более отрицательном потенциале присоединяется второй электрон³¹⁻³³.



Для ряда соединений X потенциал полуволны $\epsilon_{1/2}$ (вольты) первой стадии восстановления связан со средством к электрону A газообразного X^{34} (если предположить, что энергия сolvатации иона постоянна) уравнением

$$\epsilon_{1/2} = A + C, \quad (3)$$

где A — выражено в eV и C — постоянная, зависящая от растворителя. C может быть вычислено путем измерения значений A и $\epsilon_{1/2}$ для трифенилметила³⁵ или из значений энергии сolvатации иона и работы входа ртути³⁶. Положив

$$A = -\alpha - \chi_{N+1}\beta \quad (4)$$

получаем^{34, 37}

$$\epsilon_{1/2} = -\chi_{N+1}\beta + C' \quad (5)$$

Найдено, что наилучшее совпадение с экспериментальными данными в случае углеводородов получается при значениях $C' = -0,85$ и $\beta = \sim 2,54$ ³⁸. Определение энергии сolvатации свидетельствует о том, что она не является постоянной даже для однотипных молекул³⁹. Указывалось³⁴, однако, что различия энергий сolvатации, зависящие от размеров аниона, компенсируются изменениями величин α в уравнении (4), и именно этим частично объясняется соответствие уравнения (5) экспериментальным данным. Применимость уравнения (5) обсуждалась различными авторами^{40, 41}.

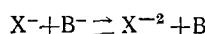
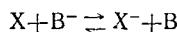
Было также изучено полярографическое восстановление ряда гетероарomaticких соединений⁴².

Первоначально, когда было обнаружено одноэлектронное восстановление в аprotонных растворителях⁴³, ожидалось, что уравнение (5) имеет силу, как и действительно было найдено в ряду хинонов⁴⁴. При восстановлении ряда замещенных нитробензолов¹⁴ на основании изучения спектров ЭПР установлена линейная зависимость между $\epsilon_{1/2}$ и Q_N — константой сопряжения атома азота в нитрогруппе. Объяснение этого факта¹⁴ заключается в том, что Q_N служит мерой плотности неспаренного электрона на атоме азота нитрогруппы⁴⁵, и присутствие электрофильных заместителей (уменьшающих плотность заряда) должно увеличивать средство молекулы к электрону.

Полосы ${}^1P^{46}$ или ${}^1L_a^{47}$ в спектрах альтернативных углеводородов возникают⁴⁸ вследствие возбуждения электрона с N-ой на ($N + 1$)-ую π-орбиту. В соответствии с приближениями Хюкеля, энергия возбуждения равна $2\chi_{N+1}\beta$. Следовательно, можно ожидать, что частота этой полосы связана простым соотношением со средством альтернативных углеводородов к электрону^{48, 49}. Такая зависимость была найдена экспериментально. Эта зависимость приближенно выполняется и для неальтернативных углеводородов⁵⁰.

Переходы низшей энергии $n \rightarrow \Pi^{51}$, осуществляющиеся в молекулах, содержащих атомы азота или кислорода, также связаны со средством молекулы к электрону⁵². Можно также упомянуть связь между средством к электрону и частотами полос переноса зарядов в спектрах молекулярных комплексов⁵³ и фотоэлектронной эмиссией в соединениях щелочных металлов с углеводородами⁵⁴.

Потенциалы восстановления различных ароматических углеводородов и соответствующих им анион-радикалов были установлены потенциометрическим титрованием их растворов раствором натрий-бифенила^{55, 56}. Происходят следующие реакции ($B =$ бифенил)



Было показано, что стандартный потенциал первой стадии восстановления (отнесенный к стандартному потенциальну бифенила) линейно связан с χ_{N+1} .

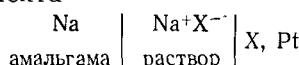
Константы равновесия обменных реакций типа $X + Y^- \rightleftharpoons X^- + Y$ были определены спектрофотометрически⁵⁷. Полученные результаты не полностью согласуются с данными, полученными путем потенциометрического титрования в тех же растворителях. Например, константы равновесия реакций нафталин+антрацен⁻ и тетрацен+антрацен⁻, полученные спектрофотометрически, равны 10^{-4} и 1, соответственно, в то время как расчеты на основе потенциалов восстановления дают значения 10^{-11} и 10^8 .

Результаты, полученные путем расчетов, и экспериментальные данные, описанные выше, позволяют расположить генераторы АР в определенной последовательности в зависимости от сродства к электрону. Типичные члены этого ряда располагаются в порядке возрастания сродства к электрону в следующий ряд: бензол < бифенил < нафталин < стильбен < <антрацен < тетрацен < бензофенон < флуоренон. Бензол, начальный член ряда, не образует устойчивых растворов АР, в то время как флуоренон легко дает их.

3. Восстановление генераторов металлами.

В растворе диметоксизэтана восстановление бифенила натрием не проходит до конца, и концентрация бифенила и его АР в равновесии с натрием определяется константой равновесия $K \approx 10^{-2}$. Значения K для восстановления других углеводородов могут быть определены из стандартных потенциалов восстановления генераторов, отнесенных к стандартному потенциальну бифенила. Таким образом, для антрацена в растворе диметоксизэтана $K = 10^{11}$, и, следовательно, $\Delta G^0 = -15$ ккал/моль.

Независимые определения⁵⁸⁻⁶⁰ ΔG^0 были выполнены путем изучения:
а) величины э. д. с. элемента



и б) распределения натрия между ртутью и раствором X . Таким образом⁵⁹, для реакции натрия с антраценом в эфире получают значение $\Delta G^0 =$ от $-12,4$ до $-13,0$ ккал/моль.

Исходя из значений стандартных электродных потенциалов металлов в воде, можно было ожидать, что кальций, стронций и барий будут даже лучшими восстанавливающими агентами, чем натрий. Это, однако, не подтвердилось экспериментально. Причина может заключаться в природе процесса восстановления. Скорость последнего, вероятно, зависит от сродства генератора к электрону и фотоэлектрической работы выхода φ металла⁶¹. Тем самым объясняется, почему натрий ($\varphi = 2,3$ eV) и калий ($\varphi = 2,2$ eV) восстанавливают быстро, в то время как при восстановлении кальцием ($\varphi = 2,7$ eV) необходимо использовать его амальгаму. Соединения антрацена с барием ($\varphi = 2,5$ eV) и магнием ($\varphi = 3,7$ eV) не могут быть получены⁹, хотя это можно было бы ожидать на основании электродных потенциалов. Литий ($\varphi = 2,3-2,4$ eV) восстанавливает медленней, чем натрий⁶².

Эффективность металла в качестве восстанавливающего агента зависит также от присутствия подходящего растворителя⁶. Например, нафталин может быть восстановлен до дианиона натрием в жидким аммиаке⁶³, но в растворе диметоксистана образуется только однозарядный ион⁵⁵.

В. Диспропорционирование

Для альтернативных углеводородов разность Δ между сродством к электрону газообразного X и сродством к электрону газообразного X⁻ (A и A' соответственно) приблизительно равна энергии кулоновского отталкивания двух электронов, находящихся на ($N+1$)-вой П-орбите X⁶⁴

$$\Delta = A - A' = \iint \bar{\Psi}_{N+1}(1) \bar{\Psi}_{N+1}(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_{N+1}(1) \Psi_{N+1}(2) d\tau(1) dr(2) \approx \sum_{\mu, \nu} c_{N+1, \mu} c_{N+1, \nu} \gamma_{\mu \nu} \quad (6)$$

(где $\gamma_{\mu \nu}$ — кулоновский интеграл отталкивания между $2p$ атомными орбитами Φ_{μ} и Φ_{ν} ⁶⁵).

Коэффициенты $c_{N+1, \mu}$ относятся к ($N+1$)-ой орбите и определяются путем расчетов нейтральной молекулы: приближенно можно также использовать значения, получаемые по хюккелевскому методу MO.

Если кулоновский интеграл отталкивания имеет положительное значение, $A > A'$, реакция диспропорционирования



в газовой фазе не протекает.

В растворе диспропорционирование зависит от изменения свободной энергии сольватации, $\Delta G_{\text{сольв.}}$. Таким образом, свободная энергия диспропорционирования в растворе

$$\Delta_{\text{сольв.}} = \Delta - \Delta G_{\text{сольв.}}, \quad (8)$$

пренебрегая (вероятно малой) энтропией диспропорционирования в газовой фазе. Значение $\Delta G_{\text{сольв.}}$ трудно определить, хотя отдельные попытки в этой области были предприняты^{40, 55, 56}. Некоторые результаты представлены в табл. 1. Данные табл. 1 показывают, что изменения Δ компенсируются изменениями $\Delta G_{\text{сольв.}}$ так, что $\Delta_{\text{сольв.}}$ имеет приблизительно постоянное значение. Это можно было ожидать, так как значения Δ и $\Delta G_{\text{сольв.}}$ зависят от размеров аниона.

ТАБЛИЦА 1*

| Генератор | Δ^{**} | $\Delta_{\text{сольв.}}^{**}$ | $\Delta_{\text{сольв.}}^{***}$ | $\Delta_{\text{сольв.}}^{***}$ (расчетные) |
|------------------------|---------------|-------------------------------|--------------------------------|---|
| Бензол | 7,03 | 3,5 | 3,0 | ... |
| Нафталин | 5,64 | 3,5 | 1,9 | ... |
| <i>транс</i> -Стильбен | 5,51 | 3,8 | 2,4 | 0,23 ⁴⁴ |
| Фенантрен | 5,17 | 3,5 | — | ... |
| Антрацен | 5,10 | 3,4 | 1,7 | 0,58 ⁵⁵ |
| Тетрафенилэтилен | 4,76 | 3,6 | ... | .. |

* Все энергии даны в eV.

** Рассчитанные значения энергий диспропорционирования в газовой фазе (Δ) и в растворе ($\Delta_{\text{сольв.}}$) взяты из работы⁴⁴. Энергия сольватации рассчитана в предположении, что сольватация AP, по существу, является энергией ряда точечных зарядов eC_{N+1}, μ^2 , суммированной по μ атомам, и применения к каждому из них уравнения Борна.

*** Значения взяты из работы³⁹. Энергия сольватации была получена при рассмотрении AP в виде сфер с эффективными радиусами (с использованием уравнения Борна), полученными из молярных объемов.

Именно этим объясняется почти постоянная (до 0,1 eV) разность между первым и вторым потенциалами восстановления, определенными для ряда альтернативных углеродородов⁵⁵ и 1,4-дифенилполиенов⁶⁶. Рассчитанные значения $\Delta G_{\text{сольв.}}$ получаются, однако, выше на 3 eV. Другой метод расчета (4 столбец, табл. 1) дает низкие, но столь же неудовлетворительные значения $\Delta G_{\text{сольв.}}$.

Рассчитанные и экспериментальные значения $\Delta_{\text{сольв.}}$, полученные таким образом, показывают, что АР не диспропорционируют в растворе. По-видимому, в случае ряда генераторов, из которых наиболее известным примером является тетрафенилэтилен, восстановление в растворе всегда приводит непосредственно к дианиону, причем однозарядный ион не образуется. Так, растворы натрий-тетрафенилэтилена диамагнитны даже в присутствии избытка генератора⁶⁷. Электропроводность растворов натрий-тетрафенилэтилена может быть объяснена только в том случае, если предположить, что они содержат дианионы⁶⁸. При полярографическом восстановлении тетрафенилэтилена обнаружена двухэлектронная волна, что соответствует образованию дианиона на первой стадии восстановления⁶⁹. Причины этого не совсем ясны. Значения Δ для тетрафенилэтилена в табл. I меньше, чем значения Δ для основных углеводородов, но в данном случае это возмещается меньшим значением $\Delta G_{\text{сольв.}}$. Более того, расчеты показывают, что перилен, образующий устойчивый анион, имеет меньшее значение $\Delta = 4,3$ eV. Возможно, что исключительная устойчивость дианиона тетрафенилэтилена частично объясняется отклонением от планарности^{70,71}.

Г. Димеризация

Возможность протекания реакции зависит от уменьшения свободной энергии, — ΔG^0 , в процессе реакции. При обсуждении ряда родственных реакций ароматических соединений часто допускают, что ΔG^0 определяется изменением энергии π -электронов $\Delta\xi$,

$$\text{т. е. } \Delta G^0 := \Delta\xi_\pi + C, \quad (9)$$

где C — постоянная для всего ряда⁷².

При димеризации АР образуются ароматические дианионы, разделенные простой связью, и потому неспособные вступать в сопряжение.



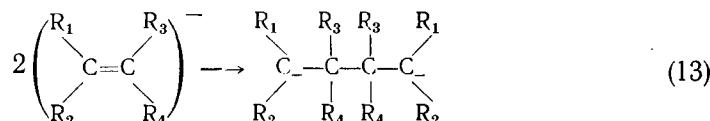
Легко показать, что в случае димеризации одинаковых анионов

$$\Delta\xi_\pi = 2L - 2\chi_{N+1}\beta, \quad (11)$$

где L — энергия локализации для положения, по которому происходит димеризация, определяется уравнением

$$L = 2\beta \sum_{i=1}^N \chi'_i - 2\beta \sum_{i=1}^N \chi_i - \alpha \quad (12)$$

На основании уравнений (11) и (12) можно предсказать, в каких случаях следует ожидать образования устойчивых мономерных свободных радикалов, как это было сделано в случае замещенных этиленов



В табл. 2 приведены значения $\Delta\xi_{\pi}$ для образования наиболее устойчивых димеров в различных случаях. Эти значения согласуются с экспериментальными данными.

ТАБЛИЦА 2

| Генератор | $\Delta\xi_{\pi}(\beta)+2\alpha$ | $\log K$ | Поведение |
|-------------------|----------------------------------|----------|------------|
| Фульвен | -0,738 | -57 | димер |
| Стирол | -2,084 | -0,7 | димер * |
| 1,1-Дифенилэтилен | -1,900 | (7) *** | димер |
| Стильбен | -3,308 | -53 | мономер |
| Трифенилэтилен | -3,118 | -45 | мономер |
| Тетрафенилэтилен | -4,102 | -87 | мономер ** |

* Образует полимер в присутствии избытка стирола.

** Образует димер.

*** Экспериментальное значение, см. текст.

В соответствии с уравнением (9) константа равновесия димеризации

$$K = - \frac{\Delta\xi_{\pi} + 2\alpha}{2,303 RT} + D \quad (14)$$

Постоянная D может быть рассчитана из измеренного^{73, 74} значения K димеризации 1,1-дифенилэтилена ($K=1,1 \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 28°). Используя значение $\beta=-2,54 \text{ eV}$, полученное из полярографических данных (раздел II, Б), находят $D=87,9$. Значения $\log K$, приведенные в табл. 2, получены указанным путем. Числовые значения имеют, вероятно, только качественное значение, так как стерические эффекты, играющие большую роль в случае некоторых молекул, не учитываются в данном приближенном методе.

В ряде случаев сообщалось, что АР кетонов (кетилы щелочных металлов) находятся в равновесии с димерами (пинаколятами).



Попытки показать существование такого равновесия чисто химическими методами не привели к определенным результатам. Гидролиз кетилов водой или спиртом дает продукты, соответствующие реакции



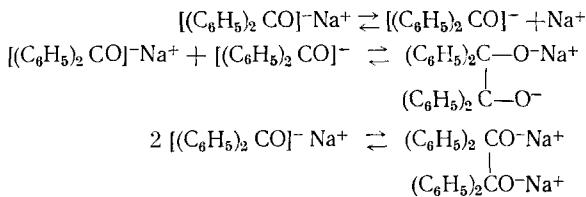
что свидетельствует о мономерности кетилов^{4, 7}. С другой стороны, гидролиз натрий-бензофенона разбавленной уксусной кислотой дает количественный выход бензпинакона, на основании чего Бахман⁸ заключил, что натрий-бензофенон почти полностью существует в виде димера. Это подтверждалось тем, что в щелочной среде, используемой в первом случае для гидролиза кетилов, происходит диспропорционирование первоначально образовавшегося пинакона с образованием кетона и спирта.

Однако аналогичные рассуждения могут быть применены для интерпретации наблюдений Бахмана, так как кислая среда в этом случае может способствовать образованию димерного продукта:



Более того, осаждение пинакона при гидролизе эфирного раствора может означать, что продукты реакции не определяются существованием равновесия в растворе⁷⁵. Гидролиз в жидким аммиаке, в котором пинакон более растворим, дает меньшее количество пинакона, чем в случае соответствующей реакции в эфире.

Результаты измерения электропроводности растворов натрий-бензофенона в жидким аммиаке⁷⁶ не могут быть объяснены, если допустить только простую ионизацию кетила. Вустер⁷⁷ пришел к выводу, что в растворе имеет место следующее равновесие:



Тем не менее, эбулиоскопические измерения не подтвердили существование такого равновесия. В пределах экспериментальной ошибки эти измерения свидетельствуют в пользу существования мономерных ионных пар⁷⁸.

Для определения содержания радикалов было применено измерение молярной магнитной восприимчивости. В растворах АР, производных углеводородов, ассоциация не была обнаружена⁷⁹, в то время как ассоциация значительна в концентрированных растворах кетилов⁸⁰⁻⁸². Например, измерение парамагнитной восприимчивости в случае 15%-ного раствора калий-бензофенона свидетельствует об ассоциации приблизительно на 20%. Аналогичные определения были проведены для многих твердых кетилов⁸³. К сожалению, представляется весьма вероятным, что в соответствии с описанными методами получения⁸⁴, твердые кетили содержат окклюдированный растворитель^{6, 85}, и эти факторы в большей степени, чем константа димеризации, могут определять содержание свободных радикалов в образце.

Для очень разбавленных растворов ассоциация, вероятно, очень не значительна. Для ряда растворов кетилов было изучено изменение оптической плотности в зависимости от концентрации. Было найдено, что закон Бэра выполняется при концентрации растворов в диоксане 10^{-4} — $—10^{-3} M$, как это должно было бы быть в отсутствие ассоциации. Сообщалось, однако, об отклонениях от закона Бэра⁸⁶ в случае разбавленных растворов натрий-бензофенона в эфире. Отсутствие значительных количеств пинаколята в разбавленных растворах кетилов в диоксане также подтверждается кинетикой реакции кетилов с органическими галогенидами⁸⁷. В псевдомономолекулярных условиях с избытком галогенида наблюдается линейная зависимость логарифма оптической плотности от времени. Этого не могло бы быть, если бы существовало равновесие со значительной концентрацией пинаколята.

АР были получены путем восстановления триарилборов щелочными металлами⁸⁸. Эти АР изоэлектронны соответствующим триарилметильным радикалам и, как и следовало ожидать, проявляют аналогичные свойства, за исключением того, что триарилборные АР имеют отрицательный заряд. Подобно триарилметильным радикалам, АР триарилбора димеризуются, причем степень димеризации зависит от природы арильных групп. Полная димеризация обнаружена в случае трифенилбора, по сравнению с почти полной ассоциацией трифенилметила⁷². Три- α -нафтитилбор и три-(β -метилнафтил)бор реагируют с натрием в растворе тет-

рагидрофурана, образуя парамагнитные растворы, содержащие мономерные АР. Их поведение можно сравнить с поведением три- β -нафтилметильных радикалов, которые частично ассоциированы в растворе⁸².

III. РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ

Тщательно исследовано два класса реакций АР. Это (А), реакции с органическими галогенидами, и (Б), реакции инициирования полимеризации.

A. Реакции с органическими галогенидами

Оптическими методами были исследованы реакции разбавленных ($\sim 10^{-3} M$) растворов АР щелочных и щелочноземельных металлов с органическими галогенидами^{9, 87, 89-91}. Было показано, что реакции имеют второй порядок; константы скоростей были измерены в псевдомономолекулярных условиях с избытком галогенида.

Стехиометрия реакций M^+X^- с галогенидами RY ⁹¹ может быть представлена следующими реакциями:



или



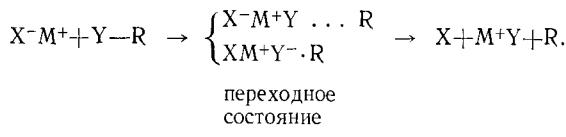
Уравнение (15) определяет скорость процесса.

Найдено, что скорость реакции изменяется в широких пределах в зависимости от природы органического галогенида и АР. Шкала реакционной способности АР была установлена следующим образом. Если k_1 и k_2 константы скоростей в уравнении (15) для реакции АР из X_1 и X_2 с одним и тем же галогенидом при одной и той же температуре, отношение реакционных способностей определяется уравнением:

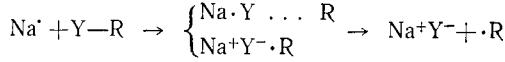
$$R(X_1)/R(X_2) = k_1/k_2$$

Реакционная способность натрий-флуоренона в растворе диоксана принята в качестве стандарта, $R(X) = 1$.

Стадия, определяющая скорость [уравнение (15)], может быть, вероятно, описана следующим образом. В растворе диоксана АР ассоциирован с катионом металла, образуя ионную пару. Молекула галогенида приближается к катиону M^+X^- до тех пор, пока не достигнет критического межядерного расстояния, при котором происходит перенос электрона. В целом процесс напоминает механизм переноса электрона между молекулами натрий-бензофенона и бензофенона⁹². Таким образом, реакция может быть представлена следующими уравнениями:



Эта схема аналогична схеме реакции органических галогенидов с натрием в газовой фазе⁹³



В последнем случае энергия активации связана простым соотношением с теплотой реакции. Если аналогичные соотношения выполняются

для реакций АР с галогенидами, то изменения в энергиях активации для различных АР должны, главным образом, возникать вследствие различных значений сродства газообразного генератора к электрону, так как другие факторы, влияющие на изменение теплоты реакции, приблизительно постоянны при использовании одного и того же растворителя и щелочного металла⁹¹. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными⁹⁰. Так, зависимость $\log R(X)$ от орбитальной энергии E_{N+1} приблизительно линейна (рис. 1), как это и должно быть, если различия

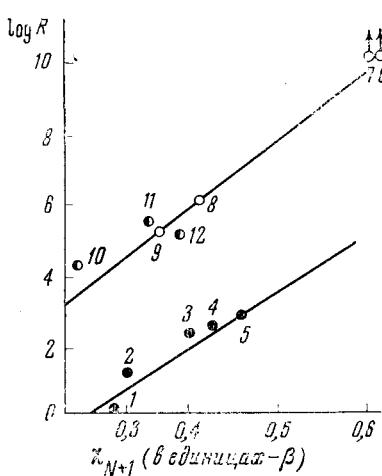


Рис. 1

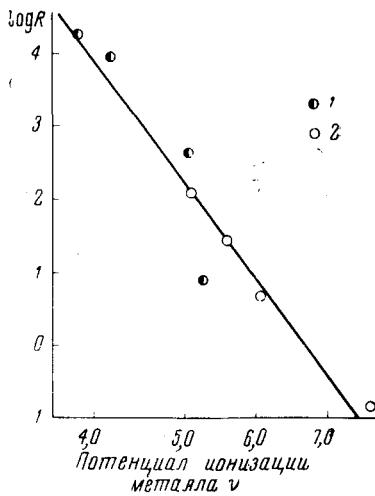


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость реакционной способности натриевых соединений от орбитальной энергии $X_{N+1}\beta$; генераторы: 1 — флуоренон; 2 — дibenзил; 3 — дифенилкетон; 4 — фенилбифенилкетон; 5 — бензофенон; 6 — нафталин; 7 — фенантрен; 8 — антрацен; 9 — флуорен; 10 — анил флуоренона; 11 — имин флуоренона; 12 — анил бензофенона

Рис. 2. Зависимость реакционной способности АР бензофенона от катиона металла: 1 — щелочные металлы; 2 — щелочноzemельные металлы

в скоростях реакций определяются различиями энергий активации. Высказано предположение⁹⁰, что отклонение от линейности вызвано тем, что предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса до некоторой степени зависит от типа генератора. К сожалению, имеется некоторая неопределенность из-за довольно произвольного выбора параметров при расчете гетероароматических молекул.

Наблюдаемая реакционная способность АР зависит от природы положительного противоиона. Установлено^{9, 87}, что график $\log R(X)$ от $1/(R+2)$ (где R — радиус катиона в кристалле) линейный, причем отдельные линии получены для щелочных и щелочноzemельных металлов. Существует, однако, и другая зависимость от параметров катиона. На рис. 2 показана зависимость $\log R(X)$ от первого потенциала ионизации металла. Эта зависимость приблизительно линейна, и, более того, все точки лежат вблизи одной и той же прямой для щелочных и щелочноzemельных металлов. Такое поведение можно ожидать в реакциях свободных атомов металлов в газовой фазе, и это, возможно, означает, что энергия активации зависит от энергии, необходимой для удаления электрона из ионной пары M^+X^- , обладающей определенной плотностью неспаренного электрона на M^+ .

Б. Реакции полимеризации

1. Механизм иницирования

Полимеризация стирола при добавлении нафталин-натрия описана Шварцем⁹⁴ в 1956 г. С тех пор в литературе появилось большое число статей, посвященных полимеризации при действии АР⁹⁵. Однако в большинстве этих работ основной упор делается на получение и свойства образующихся полимеров, а не на роль АР в их образовании. Поскольку такие работы представляют лишь небольшой интерес с точки зрения физико-химических свойств АР, они в этом обзоре не рассматриваются.

Иницирование полимеризации мономера M анион-радикалом X^- может происходить различными путями в зависимости от природы M и X^- .

При этом происходят следующие реакции:

1. Перенос электрона от X^- к M



который может сопровождаться димеризацией^{*}



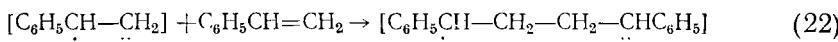
Образующийся анион полимеризует другие молекулы мономера. Такой механизм был предложен^{94, 96-98} для полимеризации стирола нафталин-натрием.

2. Образование связи между X^- и M ⁹⁹.



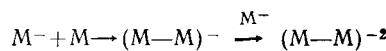
Образующийся анион полимеризует другие молекулы мономера: Возможно, что полимеризация α -метилстирола дифенилацетилен-натрием¹⁰⁰ протекает по такому механизму, так как: а) спектры адсорбции конечного продукта показывают, что полимер содержит стильбеноподобные фрагменты, образованные из дифенилацетиlena и б) с помощью такого механизма можно объяснить зависимость равновесной степени полимеризации от начальной и равновесной концентраций мономера и натрийдифенилацетилены.

Реакция (19) не должна обязательно следовать за реакцией (18). Если M^- встречается с нейтральной молекулой, реакция может иметь место и в этом случае. Например, в случае стирола¹⁰².



Образующаяся частица отличается от рассмотренных АР тем, что она содержит две несопряженные части. Один конец является «истинным» радикалом, с зарядом, равным нулю, а другой конец — «истинным» карбанионом, с электронным спином, равным нулю. Такой димер может вызывать полимеризацию двумя путями. Или радикальный конец вызывает полимеризацию, и тогда должны выполняться правила радикальной полимеризации, или начинает расти анионный конец в соответствии с правилами анионной полимеризации.

* Образование димерного аниона α -метилстирола при медленном прибавлении мономера к эмульсии натрия, вероятно, протекает в соответствии со следующим механизмом¹⁰¹:



Относительная вероятность протекания реакций (19) и (22) зависит от отношения концентраций M^- и M . Относительно низкая концентрация M^- будет способствовать реакции (22), высокая — реакции (19). При гомогенной полимеризации стирола нафталин-натрием перенос электрона происходит мгновенно и полно⁹². В соответствии с этим достигается высокая концентрация M^- , и реакция (19) становится преобладающей. С другой стороны, было показано, что при гетерогенной полимеризации суспензией лития^{103—105} становится важной реакция (22).

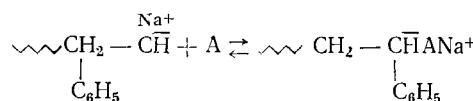
2. Энергетические факторы, определяющие реакцию инициирования

Равновесие в реакции (18) может быть сдвинуто вправо только в том случае, если M обладает большим сродством к электрону, чем X . Для данного мономера степень протекания реакции возрастает с уменьшением электронного сродства X . Первоначально предполагалось⁹⁴, что реакция (18) при полимеризации стирола нафталин-натрием является полной и мгновенной. В этом случае, так как все инициирующие реакцию димеры мономера M образуются одновременно и потому обладают одинаковыми возможностями в образовании полимерных молекул, выполняются два условия: *a*) полимер должен быть монодисперсным, т. е. молекулы образующегося полимера должны иметь приблизительно одинаковые размеры, средние весовые и числовые значения молекулярных весов должны быть равны; *b*) степень полимеризации должна быть пропорциональна отношению концентраций мономера и катализатора.

Было найдено, что условия *a* и *b* выполняются приблизительно в случае полимеров стирола, полученных при инициировании нафталин-натрием. Оказалось, однако¹⁰⁶, что раствор, остающийся после полимеризации, дает спектр ЭПР, идентичный спектру АР нафталина, свидетельствуя о том, что реакция (18) не протекает до конца*. Перенос электрона должен быть почти полным, если бифенил, имеющий наименьшее сродство к электрону, используется вместо нафталина. Действительно, было найдено, что полимеризация, инициируемая АР бифенила, дает почти монодисперсный продукт^{109, 110}.

В случае АР, полученных из генераторов, имеющих высокое сродство к электрону, реакция (18) может не протекать вовсе. Это — одна из причин того, что анион бензофенона не полимеризует стирол^{111, 112}.

Было найдено¹¹³, что в случае полимеризации стирола АР отношения k_p/k_i (k_p и k_i — константы скоростей роста и инициирования) связаны с потенциалами восстановления соответствующих углеводородов, увеличиваясь с увеличением последних. В случае инициирования полимеризации АР антрацен k_p/k_i имеет гораздо меньшее значение, чем ожидалось. Это происходит потому, что антрацен образует молекулярный комплекс (который можно обнаружить спектроскопически) с анионом полистирола. Таким образом, существует равновесие^{114—116}:



где A — антрацен, константа которого $K \approx 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Малое значение k_p/k_i можно объяснить, если допустить, что «комплексный» отрицательный конец полимера неспособен вызывать дальнейшую полимеризацию¹¹⁵.

* Существует также некоторый вклад в спектр ЭПР, возникающий вследствие разложения аниона полистирола^{107, 108}.

В некоторых случаях вместо переноса электрона может происходить образование связи^{100, 117}:



Можно допустить (ср. раздел II), что направление процесса в каждом конкретном случае зависит от относительных величин изменения энергии π -электронов в реакциях (18) и (20).

Из двух несопряженных фрагментов X' и M' , возникающих при образовании связи (20), один является анионом, другой — свободным радикалом. Посредством расчетов, аналогичных расчетам, приведенным в разделе II, получают следующее выражение для изменения энергии π -электронов в этой реакции (20)

$$\Delta\xi_{\pi} = L_X + L_M - \lambda(X', M')\beta - \chi_{N+1}(X)\beta, \quad (23)$$

где L_X и L_M — энергии локализации, определяемые уравнением (22). Величина $\lambda(X', M')$ меньше двух значений $\chi_{N'}$ для X' и M' и возникает потому, что отрицательным фрагментом будет тот, который имеет большее значение χ_N . Если X и M являются альтернантными углеводородами, то $\lambda(X', M') = 0$.

Для реакции переноса электрона (18)

$$\Delta\xi_{\pi} = \chi_{N+1}(M)\beta - \chi_{N+1}(X)\beta, \quad (24)$$

откуда различие в изменении энергии π -электронов в реакциях переноса электрона и образования связи

$$\Delta\xi_{\pi} (\text{ур-ние 20}) - \Delta\xi (\text{ур-ние 18}) = L_X + L_M - \lambda(X', M') - \chi_{N+1}(M)\beta. \quad (25)$$

Предполагалось, что большее значение $\chi_{N+1}(M)\beta$ должно способствовать реакции (18) за счет реакции (20), но приведенные расчеты показывают, что это не так, и что механизм инициирования для данного мономера определяется значением L_X АР альтернантного углеводорода¹¹⁸.

IV. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

A. Экспериментальные результаты

Все известные АР окрашены. В 1956 г. были опубликованы спектры поглощения ряда АР углеводородов и дана их качественная интерпретация⁵⁷. Впоследствии были приведены спектры моно- и дианионов ряда альтернантных углеводородов^{119—121}: бифенилена¹²², полифенилов^{119, 123}, 1, *n*-дифенилполиенов (*n* = 1—6)⁶⁶, тетрафенилкумулевов⁶⁶, нитросоединений^{90, 113}, ароматических кетонов¹²⁴, анилов и иминов⁹⁰. Отмечалась правильная зависимость полос поглощения в спектрах 1, *n*-дифенилполиенов от *n*⁶⁶. Спектры АР иногда зависят от положительного противоиона. Установлена зависимость между частотами спектра поглощения и радиусами катионов^{9, 124}. Было изучено влияние растворителя на спектры^{125, 126}. Вследствие высокой реакционной способности большинства таких соединений необходима тщательная идентификация полос поглощения, которые иногда возникают в результате разложения АР¹²⁷.

B. Расчеты спектров свободных анион-радикалов альтернантных углеводородов по методу молекулярных орбит

Спектры возникают в результате $\pi \rightarrow \pi$ -переходов. Значения π -орбитальных ψ_i приближенно даются уравнением (1). Орбитальные энергии E_i находят из векового уравнения

$$\det |H_{\mu\lambda} - ES_{\mu\lambda}| = 0, \quad (24)$$

где

$$S_{\mu\lambda} = \int \bar{\varphi}_{\mu} \varphi_{\lambda} d\tau \quad H_{\mu\lambda} = \int \bar{\varphi}_{\mu} H_{\phi\lambda} d\tau \quad (27)$$

H — оператор Гамильтона для π -электронов в дальнейшем точно не устанавливается. Было показано, что простой метод МО гораздо более пригоден для АР, чем для самих генераторов¹²⁸. Этот метод успешно использовался для интерпретации спектров АР¹²⁹.

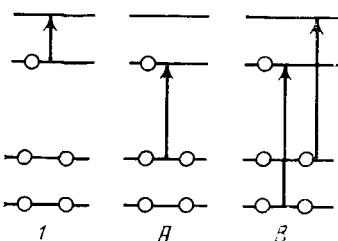


Рис. 3

Электронные возбуждения, ответственные за адсорбцию АР в видимой и близкой к ней областях, представлены на рис. 3.

Для альтернативных углеводородов существует простая связь между связывающими и разрывающими орбитами; каждому уровню энергии $\alpha + \chi\beta$ соответствует уровень $\alpha - \chi\beta$.

Следовательно,

$$E_l - E_N = E_{N+1} - E_k, \text{ если } l = 2N + 1 - k$$

Таким образом, получаем следующие возбужденные конфигурации и их энергии, отнесенные к основному состоянию.

$$\begin{aligned} {}^2\Psi_A &= {}^2\chi_{N \rightarrow N+1} & E_A &= -2\chi_N\beta \\ {}^2\Psi_1 &= {}^2\chi_{N+1 \rightarrow l} & E_1 &= (\chi_l - \chi_{N+1})\beta \\ {}^2\Psi_{B1} &= {}^2\chi_{k \rightarrow N+1} \\ {}^2\Psi_{B2} &= {}^2\chi_{N \rightarrow l} \\ {}^2\Psi_0 & & E_B &= (\chi_{N+1} - \chi_k)\beta \\ & & l &= 2N + 1 - k \\ & & E &= 0 \end{aligned}$$

Конфигурация В является вырожденной; имеется важное взаимодействие первого порядка между ${}^2\Psi_{B1}$ и ${}^2\Psi_{B2}$. Так как $(N + 1)$ -ый уровень содержит неспаренный электрон в основном состоянии, двухэлектронное возбуждение ${}^2\chi_{N+1 \rightarrow l, N \rightarrow N+1}$ также дает конфигурацию ${}^2\Psi_{B3}$ с энергией E_B и конфигурационное взаимодействие между ${}^2\Psi_{B1}$, ${}^2\Psi_{B2}$ и ${}^2\Psi_{B3}$ должно учитываться при расчете. Следовательно, существуют три переходных состояния, Ψ_{B_a} , Ψ_{B_b} , Ψ_{B_c} , волновые функции которых образованы линейной комбинацией детерминантов Слатера для ${}^2\Psi_{B1}$, ${}^2\Psi_{B2}$, ${}^2\Psi_{B3}$. Другие конфигурации являются обычно невырожденными и, в первом приближении, ${}^2\Psi_A$ и ${}^2\Psi_1$, представляют волновые функции для возбужденных состояний Ψ_A и Ψ_1 , хотя расчеты конфигурационных взаимодействий ${}^2\Psi_A$ и ${}^2\Psi_1$ были проведены¹²⁹.

Интенсивность спектроскопической полосы связана с силой диполя перехода

$$D = M^2/e^2, \quad (28)$$

где, для перехода между состояниями X и Y ,

$$M = e \int \Psi_X r \Psi_Y d\tau, \quad (29)$$

причем r — электронный вектор, D определяется экспериментально из уравнения

$$D = 3,99 \cdot 10^{-4} \int \frac{e}{v} dv, \quad (30)$$

где ϵ — коэффициент молярной экстинкции при частоте v (\AA^{-1}); интеграл вычисляется графически.

Указанный выше метод, упрощенный посредством приближения Парицера — Парра¹²⁰, был применен для ряда АР¹²⁹. Типичные результаты для ряда сильных полос приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

| Генератор | N^* | Переход ** | $D_{\text{расчет}}^{***}$ | $D_{\text{набл.}}^{****}$ | $v_{\text{расчет.}}$ (1000 cm^{-1}) | $v_{\text{набл.}}$ (1000 cm^{-1}) |
|-----------|-------|------------|---------------------------|---------------------------|--|--|
| Антрацен | 7 | 8 9 | 1,01 | 0,95 | 12,0 | 14,0 |
| Тетрацен | 9 | 10 11 | 2,04 | 1,01 | 9,9 | 12,6 |
| Фенантрен | 7 | 8 10 | 0,92 | 0,34 | 11,0 | 9,3 |
| Пирен | 8 | 9 13 | 4,72 | 1,89 | 23,6 | 20,3 |
| Перилен | 10 | 10 11 | 6,48 | 1,75 | 19,5 | 17,2 |
| Бифенил | 6 | 7 10 | 1,84 | 0,30 | 12,5 | 15,7 |

* $2N$ — число атомов углерода.

** Номера относятся к хюккелевским уровням энергии в порядке увеличения энергии, причем компонентам вырожденных уровней приписаны различные номера.

*** Силы диполей рассчитаны в соответствии с уравнениями (28) и (29).

**** Экспериментальные силы диполей, рассчитанные из (30). Вследствие перекрывания полос слабые переходы, которые не представлены в таблице, вносят некоторый вклад в $D_{\text{набл.}}$.

Если молекулы не являются альтернатными углеводородами, интерпретация спектров АР представляет гораздо большие трудности. Существует некоторая неопределенность в выборе лучшего пути применения метода МО и значений параметров, используемых при расчете. Более того, предположение о планарности решетки, в которой все связи равны, в дальнейшем не подтвердилось. Некоторый успех был достигнут при расчете частот спектров кетилов¹³¹.

Недавно было найдено, что свободные катион-радикалы, образующиеся при удалении электрона из молекулы альтернатного углеводорода, дают электронные спектры, которые почти идентичны спектрам соответствующих АР^{132—134}. Это очевидное следствие парности хюккелевых π -орбит альтернатных углеводородов^{135, 136}.

B. Связь со спектрами генераторов и дианионов

Спектры генераторов и дианионов возникают в результате возбуждения синглетного основного состояния, так что конфигурации, соответствующие ${}^2\Psi_{\text{Bz}}$ не возникают. В дианионе переходы A и B_1 запрещены в соответствии с принципом Паули. Переходы I не имеют места в генераторе. С другой стороны, интерпретация спектров генераторов¹³⁷ и дианионов¹³⁸ аналогична интерпретации спектров АР. Детальное сравнение трех типов спектров было проведено для бензола, коронена и трифенилена¹³⁹, а также для некоторых полиаценов^{140, 141}.

Если пределы отталкивания между π -электронами включены в гамильтониан, энергии возбужденных состояний, отнесенные к основному состоянию, выражаются через энергии $\chi_i \beta$ и интегралы $K_{j,l}$

$$K_{j,l} = \iint \overline{\Psi}_j(1) \overline{\Psi}_l(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \Psi_j(3) \Psi_l(1) d\tau(1) d\tau(2), \quad (31)$$

а сила диполя

$$D_{j,l} = m^2/e^2, \text{ где } m = e \int \Psi_j r \Psi_l d\tau \quad (32)$$

Для углеводородов пирена, перилены и низших полиаценов было показано¹⁴¹, что отношения между интегралами $K_{N,N+1}$, $K_{N,l}$ и $K_{N+1,l}$ прибли-

зительно постоянны. В этом случае получаются приблизительные общие выражения для энергий и сил диполей электронных возбуждений X и ионов X^- и X^{-2} ^{140,141}.

Переход I

$$\begin{aligned} X^- E_1 &= (\chi_l - \chi_{N+1})\beta & D &= D_{N+1,l} \\ X^{-2} E_1 &= (\chi_l - \chi_{N+1})\beta & D &= D_{N+1,l} \end{aligned}$$

Переход A

$$\begin{aligned} X E_A &= -2\chi_N\beta + k_{N,N+1} & D &= D_{N,N+1} \\ X^- E_A &= -2\chi_N\beta & D &= D_{N,N+1} \end{aligned}$$

Переход B

$$\begin{aligned} X E_{B-} &= (\chi_l - \chi_N)\beta - \frac{3}{4}k_{N,l} & D &= 0 \\ E_{B+} &= (\chi_l - \chi_N)\beta + \frac{11}{4}k_{N,l} & D &= 4D_{N,l} \\ X^- E_{B_a} &= (\chi_l - \chi_N)\beta - k_{N,l} & D &\approx 0 \\ E_{B_b} &= (\chi_l - \chi_N)\beta + \frac{1}{2}k_{N,l} & D &\approx D_{N,l} \\ E_{B_c} &= (\chi_l - \chi_N)\beta + \frac{5}{2}k_{N,l} & D &\approx 2D_{N,l} \\ X^{-2} E_B &= (\chi_l - \chi_N)\beta + k_{N,l} & D &= 2D_{N,l} \end{aligned}$$

На основании этих уравнений были сделаны следующие выводы^{140, 141}:

- 1) так как $K_{N,l} > 0$ полосе A в X^- отвечает большая длина волны, чем полосе A в X , причем первая имеет почти в два раза меньшую интенсивность, чем последняя; 2) аналогичные взаимоотношения существуют между I-полосами X и X^{-2} ; 3) имеется три B-полосы X^- , причем интенсивность возрастает с увеличением частоты. Наиболее сильная полоса, B_c , расположена приблизительно на той же длине волны, что и наиболее интенсивная B-полоса генератора, и имеет приблизительно половину интенсивности последней. Интенсивность B_c равна интенсивности одиночной B-полосы X^{-2} .

Г. Отнесение наблюдаемых полос к переходам

Очевидный метод отнесения полос спектров заключается в сравнении частот, рассчитанных для различных переходов, с наблюдаемыми спектрами. Отнесение может быть проверено сравнением наблюдаемых и рассчитанных дипольных сил. Хотя по некоторым причинам абсолютные значения последних недостоверны, достаточно хорошая оценка относительных значений различных переходов может быть получена расчетным путем.

Независимый метод отнесения полос использует дихроизм, вызываемый в растворах АР и дианионов облучением плоскополяризованным светом. Дихроизм возникает в результате отщепления электрона¹⁴²⁻¹⁴⁴ типа $X^{-2} \rightarrow X^- + e$ или $X^- \rightarrow X + e$. Например, в случае дианионов углеводородов типа антрацена (симметрия D_{2L} , разрешенные переходы поляризованы вдоль двух взаимно перпендикулярных симметричных осей в плоскости ядер. Если длина волны плоско поляризованного возбуждающего света соответствует x -поляризованному переходу, то в этом случае отщепление электрона будет иметь место в тех ионах, x -оси которых параллельны плоскости поляризации падающего света, и образующиеся анионы имеют такую же ориентацию. Остающиеся дианионы будут в среднем ориентированы таким образом, что их оси x перпендикулярны направлению плоскости поляризованного света. Сравнивая коэффициенты экс-

тинкции в направлениях, параллельных и перпендикулярных электрическому вектору поляризованного света, можно определить направления поляризации электронных переходов^{30, 142}. Отнесения спектров, полученные этим методом, в общем совпадают с результатами ранних работ, хотя было показано, что необходимо пересмотреть спектры АР нафталина¹⁴⁰.

V. ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР

Исследование стереохимии некоторых реакций^{4, 7} привело к предположению, что в соединениях, образующихся из щелочных металлов и генераторов АР, существует ковалентная связь металл — углерод. Например, при реакции CO₂ с продуктом присоединения двух атомов щелочного металла к стилюбену с последующим гидролизом образуется дикарбоновая кислота, которая в случае литиевого производного была расщеплена на оптические изомеры, в то время как соединения натрия и калия образовывали только мезоформу^{4, 7}.

Физические свойства, в частности электронные спектры и электропроводность, свидетельствуют, однако, о том, что эти соединения существуют в виде ионных пар. Стереохимия реакций должна объясняться в таком случае тем, что в некоторых соединениях катионы локализованы по отношению к анионам.

Было высказано предположение¹²⁴, что ионные пары являются «контактными парами» (contact pairs), состоящими из АР и катиона, тесно связанными вместе и окруженными оболочкой растворителя. Впоследствии указывалось¹²³, что лучшая интерпретация свойств производных углеводородов может быть достигнута, если предположить, что АР и катион разделены слоем молекул растворителя.

A. Изучение образования ионных пар методом электронного парамагнитного резонанса

1. Константы диссоциации

Сверхтонкое расщепление спектров ЭПР ароматических углеводородных радикалов возникает в результате взаимодействия неспаренного электрона с протонами, связанными с ароматической системой. Можно показать, что для системы, содержащей *n* групп *Q_r*, эквивалентных ядер, каждое из которых имеет спин *I_r*, спектр ЭПР содержит $\prod_{r=1}^h (2Q_r I_r + 1)$ линий. Таким образом, для анион-радикала нафталина, который содержит две группы по четыре эквивалентных протона, можно ожидать 25 линий.

В растворе диметоксиэтана (ДМЭ) нафталин-натрий дает ожидаемые 25 линий¹⁴⁴. В растворе тетрагидрофурана (ТГФ), однако, при комнатной температуре каждая линия расщепляется на четыре компоненты равной интенсивности, возникающие вследствие взаимодействия с ядром натрия со спином 3/2. Эти данные свидетельствуют о том, что АР существует в виде свободных ионов в ДМЭ, в то время как в ТГФ они образуют ионные пары.

При температуре ниже —70° спектр ЭПР в растворе ТГФ тот же, что и в растворе ДМЭ. При промежуточных температурах происходит наложение «расщепленного» и «нерасщепленного» спектров; из относительных интенсивностей были рассчитаны константы равновесия диссоциации ионных пар. Этим методом были получены следующие значения для случая раствора в ТГФ¹⁴⁵: Δ*H*⁰=—7,5 ккал/моль⁻¹, Δ*S*⁰=—51,6 кал·град⁻¹ моль⁻¹ и Δ*G*⁰=8,0 ккал·моль⁻¹ при 296° К.

Свободная энергия диссоциации ионных пар связана с межионным расстоянием. Приблизительное уравнение¹⁴⁶, которое применяется для малых значений k_D , имеет вид

$$\Delta G^0 = Ne^2/r_0 D \quad (33)$$

где N — число Авогадро, e — заряд электрона и D — диэлектрическая постоянная растворителя. Для ТГФ $D=7,5$, следовательно, $r_0=5,5$ Å. Аналогичные результаты получены из значения $k_D = 1,01 \cdot 10^{-4}$ для нафтий-бензофенона в жидким аммиаке, полученном путем измерения электропроводности⁷⁷.

2. Обменные реакции

Форма линии ЭПР, связанная с переходом между парой состояний, зависит от значения времени жизни состояний. При прибавлении нафталина к раствору нафтилий-натрия происходит расширение сверхтонкого расщепления^{147, 148}, причем степень расщепления зависит от количества прибавленного углеводорода. Этот эффект возникает в результате протекания обменной реакции: нафтилин⁻ + нафтилин²⁻ \rightleftharpoons нафтилин⁺ + нафтилин⁻, которая уменьшает время жизни какого-либо одного АР нафтилина. Из величины расширения были определены константы скоростей этой реакции в различных растворителях. Для нафтилин-натрия¹⁴⁸ в ДМЭ $k \approx 10^9$ л · моль⁻¹сек⁻¹, в ТГФ $k \approx 10^7$ л · моль⁻¹сек⁻¹, причем эти значения незначительно зависят от температуры. Эти результаты соответствуют энтропии активации ΔS^* приблизительно $-4,5$ и $-13,5$ кал · град⁻¹моль⁻¹ в растворе ДМЭ и ТГФ, соответственно. Различие возникает вследствие того, что в первом случае реакция переноса электрона включает свободные ионы, в то время как во втором случае имеет место взаимодействие между ионными парами. Во втором случае перенос электрона возможен только тогда, когда ион натрия Na^+ расположен между двумя системами углеводородов в переходном комплексе. Большая степень упорядоченности, необходимая в этом случае, приводит к большему отрицательному значению ΔS^* .

В результате переноса электрона такого типа катион меняет своего партнера одновременно с неспаренным электроном¹⁴⁹. Найдено, что аналогичные обменные реакции происходят при реакции бензофенона с бензофеноон-натрием⁹².

3. Влияние катиона на распределение заряда в свободных анион-радикалах

Из распределения линий спектра ЭПР можно определить константу сопряжения Q_μ взаимодействия неспаренного электрона с ядром μ^{26} . Показано, что в случае взаимодействия с протонами константа сопряжения Q_μ пропорциональна электронной плотности неспаренного электрона ρ_μ на атоме углерода ароматической системы, соседнего с атомом водорода. Таким образом, $Q_\mu = Q_{\rho\mu}$, где $Q \approx 25$ гаусс. Следовательно, отсюда можно получить распределение неспаренного электрона.

Константа сопряжения протона в нафтилин-натрии в ДМЭ (т. е. свободного аниона нафтилина) имеет приблизительно те же значения, что и в растворе ТГФ (ионные пары); это означает, что катион оказывает незначительное влияние на константу сопряжения. Следовательно, распределение заряда в АР нафтилина в присутствии катиона изменяется незначительно. Это, возможно, означает, что катион большую часть времени проводит в плоскости атомов углерода на или вблизи осей симмет-

рии, так как в этом положении катион вызывает минимальную поляризацию. Другое возможное объяснение заключается в том, что ионы разделены оболочкой растворителя¹²³, причем оба эффекта могут иметь большое значение.

АР, образующиеся при электролитическом восстановлении, являются, конечно, свободными ионами, поэтому сравнение их спектров ЭПР со спектрами АР, полученных восстановлением щелочными металлами, дает возможность получить некоторые данные относительно образования ионных пар. Детальное сравнение спектров было проведено в случае АР динитробензола.

Как и ожидалось, АР, образованные при электровосстановлении, обладают спиновым распределением, имеющим молекулярную симметрию¹⁵. За исключением АР *o*-динитробензола, АР, полученные восстановлением щелочными металлами, имеют распределение заряда, при котором заряд главным образом локализован на одном атоме азота за счет другого. Этот эффект вызван сильной поляризацией катиона^{147, 150}, локализованного около одной из нитрогрупп. Эквивалентность двух атомов азота в калий-*o*-динитробензоле, вероятно, обусловлена тем, что две нитрогруппы расположены достаточно близко друг к другу, так что катион может занимать симметричное положение в отношении к каждой из них.

Б. Расчеты ионных пар методом молекулярных орбит

Если катион находится рядом с АР, в гамильтониан уравнения (27) должен быть выведен член, учитывающий взаимодействие катиона с π-электронами. Резонно предположить, что в случае катионов щелочных металлов этот член равен e^2/r , где r — расстояние от электрона до центра катиона. Это будет, верно, независимо от того, разделены или нет ионы молекулами растворителя. Можно показать¹⁵¹, что

$$\int \frac{\Phi_\mu \Phi_\nu}{r} d\tau \approx \frac{2S_{\mu\nu}}{r_\mu + r_\nu}, \quad (34)$$

где r_μ и r_ν — расстояния центра катиона до ядер μ и ν , а $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания между Φ_μ и Φ_ν . Следовательно, для АР в присутствии катиона уравнение (26) принимает вид:

$$\det |H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}(E - 2e^2)/(r_\mu + r_\nu)| = 0 \quad (35)$$

Разность между собственными значениями E_i в уравнении (35) и E_i^0 в уравнении (26) позволяет рассчитать, в соответствии с теорией Хюккеля, энергию электростатического взаимодействия между положительным и отрицательным ионами, а также влияние катиона на электронный спектр АР.

Общая энергия аниона получается суммированием по всем занятым молекулярным орбитам. Предположив постоянным расположение внутренних электронов, получим следующее выражение для электростатической энергии E взаимодействия между катионом и анионом

$$E = 2 \sum_{i=1}^N (E_i - E_i^0) + E_{N+1} - E_{N+1}^0 + \sum_{\mu=1}^{2N} e^2/r_\mu \quad (36)$$

Последняя сумма в этом уравнении появляется вследствие кулоновского отталкивания между $2N$ ядрами (каждое из которых имеет эфек-

тивный заряд $+e$) и катионом. Значения r_μ для наиболее устойчивых ионных пар, соответствующих наибольшим численным значениям энергии взаимодействия, сравнимы с минимальными расстояниями, на которые могут сближаться два иона. Расчеты¹⁵⁰ показывают, что центр катиона расположен в плоскости выше плоскости ядра и что, вероятно, существуют некоторые колебания относительно положения минимальной энергии^{123, 151}. Приблизительно¹⁵¹, $E = -e^2/r_0$, где r_0 — перпендикуляр из центра катиона к плоскости ядра.

Влияние катиона на энергию перехода $i \rightarrow j$ изменяет ее на величину

$$\Delta ij = (E_j - E_i^0) - (E_i - E_i^0) \quad (37)$$

Можно показать, что¹⁵¹

$$\Delta ij \approx 0,29 \frac{e^2}{r_0} \Sigma \rho_\mu (c_{\mu i}^2 - c_{\mu j}^2), \quad (38)$$

где ρ_μ — расстояние от ядра μ до проекции центра катиона на плоскость ядер. Уравнения (27) и (38) позволяют рассчитать сдвиг спектральной линии, вызываемый катионом, и влияние изменения радиуса катиона. Расчеты такого типа были выполнены для кетилов¹⁵¹, полифенилов¹²³ и углеводородов с конденсированными ядрами¹⁵².

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hückel, Ztschr. Electrochem., **43**, 827 (1937).
2. G. W. Chantrey, D. H. Whiffen, Mol. Phys., **5**, 189 (1962).
3. G. E. Goates, Organo-Metallic Compounds, 2nd Ed; John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1960.
4. W. Schlenk, E. Bergmann, Ann., **463**, 1 (1928).
5. C. B. Wooster, Chem. Rev., **11**, 1 (1932).
6. N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2442 (1936).
7. W. Schlenk, E. Bergmann, Ann., **464**, 1 (1928).
8. W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1179 (1933).
9. A. Matthias, E. Warhurst, Trans. Faraday Soc., **58**, 948 (1962).
10. H. W. Brown, R. C. Jones, J. Chem. Phys., **36**, 2809 (1962).
11. C. B. Wooster, J.-G. Dean, J. Am. Chem. Soc., **57**, 112 (1935).
12. P. R. Ayscough, F. P. Sargent, Proc. Chem. Soc., **1963**, 94.
13. D. H. Geske, A. H. Maki, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2671 (1960).
14. A. H. Maki, D. H. Geske, Там же, **83**, 1852 (1961).
15. A. H. Maki, D. H. Geske, J. Chem. Phys., **33**, 825 (1960).
16. P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc., **85**, 683 (1963).
17. P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **35**, 2811 (1962).
18. L. H. Piette, R. N. Adams, P. Ludwig, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3909 (1961).
19. A. J. Birch, Quart. Rev., **4**, 69 (1950).
20. A. J. Birch, H. Smith, Там же, **12**, 17 (1958).
21. G. J. Hoijtink, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **76**, 871 (1957).
22. A. Streifwieser, S. Suzuki, Tetrahedron, **16**, 153 (1961).
23. G. Porter, F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc., **57**, 1686 (1961).
24. R. Bersohn, Determinations of Organic Structures by Physical Methods, vol. 2, Academic Press, N. Y., 1962, Chap. 9.
25. A. Carrington, Quart. Rev., **17**, 1 (1963).
26. D. J. Ingram, Free Radicals, Butterworth and Co., London, 1958.
27. И. Д. Морозова, Усп. химии, **31**, 1231 (1962).
28. J. Wertz, Chem. Rev., **55**, 922 (1955).
29. N. S. Hush, J. A. Popple, Trans. Faraday Soc., **51**, 600 (1955).
30. J. Dielman, G. J. Hoijtink, P. J. Zansstra, Advances in Molecular Spectroscopy, Pergamon Press, N. Y., 1962, стр. 216.
31. A. C. Aten, G. J. Hoijtink, Ztschr. physik. Chem., **21**, 192 (1959).
32. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, E. de Boer, W. Aalbersberg, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **73**, 355 (1954).
33. S. Wawzonek, H. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1765 (1942).
34. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **71**, 1089 (1952).
35. E. Swift, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1403 (1938).

36. F. A. Matsen, J. Chem. Phys., **24**, 602 (1956).
 37. A. MacColl, Nature, **163**, 178 (1949).
 38. G. J. Hooijtink, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **74**, 1525 (1955).
 39. L. E. Lyons, Nature, **166**, 193 (1950).
 40. R. M. Hedges, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., **28**, 950 (1958).
 41. A. Pullman, B. Pullman, G. Berthier, Bull. soc. chim. France, **1950**, 591.
 42. P. J. Elving, B. Pullman, Adv. Chem. Phys., **3**, 1 (1961).
 43. P. H. Given, M. E. Peover, J. Schoen, J. Chem. Soc., **1958**, 2674.
 44. M. E. Peover, Nature, **193**, 475 (1962).
 45. M. Karplus, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **35**, 1312 (1961).
 46. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Berlin, 1941.
 47. R. Platt, J. Chem. Phys., **17**, 484 (1949).
 48. McClelland B. J., Trans. Faraday Soc., **57**, 183 (1961).
 49. A. J. Watson, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., **18**, 1305 (1960).
 50. I. Bergman, Trans. Faraday Soc., **50**, 829 (1954).
 51. J. Sidmann, Chem. Rev., **58**, 689 (1958).
 52. B. G. Gowenlock, W. Luttko, Quart. Rev., **12**, 329 (1958).
 53. M. Batley, L. E. Lyons, Nature, **196**, 573 (1962).
 54. R. Suhrmann, Ztschr. Elektrochem., **53**, 199 (1949).
 55. G. J. Hooijtink, E. de Boer, P. H. van der Meij, W. P. Weijland, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **74**, 277 (1955).
 56. G. J. Hooijtink, E. de Boer P. H. van der Meij, W. P. Weijland, Там же, **75**, 487 (1956).
 57. D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 116 (1956).
 58. H. E. Bent, N. B. Keevil, Там же, **58**, 1228 (1936).
 59. H. E. Bent, N. B. Keevil, Там же, **58**, 1367 (1936).
 60. N. B. Keevil, Там же, **59**, 2104 (1937).
 61. Handbook of Chemistry and Physics, 44th Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1962.
 62. J. F. Walker, N. D. Scott, J. Am. Chem. Soc., **60**, 951 (1938).
 63. W. Hückel, H. Bretschneider, Ann., **540**, 157 (1939).
 64. N. S. Hush, J. Blackledge, J. Chem. Phys., **23**, 514 (1955).
 65. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
 66. G. J. Hooijtink, P. H. van der Meij, Ztschr. physik. Chem., **20**, 1 (1959).
 67. D. Overall, D. W. Whiffen, Special Publication № 12, The Chemical Society, London, 1958, стр. 139.
 68. N. B. Keevil, H. E. Bent, J. Am. Chem. Soc., **60**, 193 (1938).
 69. S. Wawzonek, E. W. Blaha, R. Berkeley, M. E. Runner, J. Elektrochem. Soc., **102**, 235 (1955).
 70. M. J. S. Dewar, Special Publication № 12, Chem. Soc., London, 1958, стр. 164.
 71. P. Grey, Там же, стр. 106.
 72. A. Pullman, B. Pullman, Les Théories Électroniques de la Chimie Organique, Masson et Cie, Paris, 1952, стр. 246.
 73. J. Jagur, M. Levy, M. Feld, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., **58**, 2168 (1962).
 74. G. Spach, H. Monteiro, M. Levy, M. Szwarc, Там же, **58**, 1809 (1962).
 75. C. B. Wooster, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2435 (1934).
 76. C. A. Kraus, P. B. Bain, Там же, **55**, 3609 (1933).
 77. C. B. Wooster, Там же, **59**, 377 (1937).
 78. L. Anschutz, A. Ungar, Ann., **536**, 285 (1938).
 79. T. L. Chu, S. C. Yu, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3367 (1954).
 80. F. L. Allen, S. Sugden, J. Chem. Soc., **1936**, 440.
 81. R. N. Doescher, G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2011 (1934).
 82. S. Sugden, Trans. Faraday Soc., **30**, 23 (1934).
 83. E. Müller, W. Janke, Ztschr. Electrochem., **45**, 380 (1939).
 84. E. Müller, F. Teschner, Ann., **525**, 1 (1936).
 85. W. A. Holmes-Walker, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1954**, 720.
 86. H. E. Bent, A. J. Harrison, J. Am. Chem. Soc., **66**, 969 (1944).
 87. H. V. Carter, B. J. McClelland, E. Warhurst, Trans. Faraday Soc., **56**, 343 (1960).
 88. H. G. Heal, Royal Institute of Chemistry Monographs, 1960, No. 1, стр. 32.
 89. A. Matthijs, E. Warhurst, Trans. Faraday Soc., **56**, 343 (1960).
 90. A. Matthijs, E. Warhurst, Там же, **58**, 942 (1962).
 91. D. J. Moraniz, E. Warhurst, Там же, **51**, 1375 (1955).
 92. C. F. Adam, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1518 (1958).
 93. E. Warhurst, Quart. Rev., **5**, 112 (1951).
 94. M. Szwarc, Nature, **178**, 1168 (1956).
 95. M. Szwarc, Adv. Chem. Phys., **2**, 147 (1959).
 96. M. Szwarc, M. Levy, R. Mikovich, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956).

97. M. Szwarc, A. Rembaum, *J. Polymer Sci.*, **22**, 189 (1956).
 98. R. Waak, A. Rembaum, J. D. Coombes, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2026 (1957).
 99. M. Morton, A. Rembaum, E. E. Bostick, *J. Polymer Sci.*, **32**, 530 (1958).
 100. A. V. Tobolsky, A. Rembaum, A. Eisenberg, *Там же*, **45**, 347 (1960).
 101. C. L. Lee, J. Schmid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **66**, 905 (1962).
 102. M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, **35**, 132 (1960).
 103. K. F. O'Driscoll, R. J. Boudreau, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **31**, 115 (1958).
 104. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, *Там же*, **31**, 123 (1958).
 105. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, *Там же*, **32**, 363 (1959).
 106. M. Levy, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 521 (1960).
 107. G. Spach, M. Levy, M. Szwarc, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 355.
 108. M. Szwarc, R. Asami, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2269 (1962).
 109. F. Wenger, U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services, P. B. Report, 147, 1961, p. 725; C. A., **56**, 11785d (1962).
 110. F. Wenger, *Makromol. Chem.*, **64**, 151 (1963).
 111. S. Inoue, T. Tsuruta, T. Furukawa, *Там же*, **42**, 12 (1960).
 112. A. Zilkna, P. Neta, M. Frankel, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 364.
 113. W. Kemula, R. Sioda, *Natura*, **197**, 588 (1963).
 114. R. Asami, S. Khanna, M. Levy, M. Szwarc, *Там же*, **58**, 1821 (1962).
 115. S. N. Khanna, M. Levy, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 747 (1962).
 116. M. Levy, F. Cohen-Bosidan, *Polymer*, **1**, 517 (1960).
 117. A. V. Tobolsky, D. B. Hartley, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 15 (1963).
 118. A. V. Tobolsky, D. B. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1391 (1962).
 119. P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schreurs, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **76**, 813 (1957).
 120. E. de Boer, S. I. Weissman, *Там же*, **76**, 824 (1957).
 121. N. S. Hush, J. R. Rowlands, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1076 (1956).
 122. N. S. Hush, J. R. Rowlands, *Mol. Phys.*, **6**, 317 (1963).
 123. J. Dielman, Thesis, Amsterdam, 1962.
 124. H. V. Carter, B. J. McClelland, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 455 (1960).
 125. J. H. Garst, C. Hewitt, D. Walmsley, W. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 5034 (1961).
 126. D. Powell, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 953 (1962).
 127. E. de Boer, P. H. van der Meij, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 139.
 128. P. Balk, S. de Brujin, G. J. Hoijtink, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **76**, 860 (1957).
 129. P. Balk, S. de Brujin, G. J. Hoijtink, *Там же*, **76**, 907 (1957).
 130. R. Pariser, R. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, 767 (1953).
 131. B. J. McClelland, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2073 (1961).
 132. Albersberg W., G. I. Mackor, W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3049.
 133. P. Bennema, G. J. Hoijtink, J. H. Lupinski, L. J. Oosterhoff, P. Sevier, J. D. van Voorst, *Mol. Phys.*, **2**, 431 (1959).
 134. G. J. Hoijtink, W. P. Weijland, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **76**, 836 (1957).
 135. A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, **2**, 271 (1959).
 136. A. D. McLachlan, *Там же*, **4**, 49 (1961).
 137. M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A67**, 795 (1954).
 138. P. Blak, S. de Brujin, G. J. Hoijtink, *Mol. Phys.*, **1**, 151 (1958).
 139. G. J. Hoijtink, *Там же*, **2**, 85 (1959).
 140. G. J. Hoijtink, N. H. Velthorst, P. J. Zanstra, *Там же*, **3**, 533 (1960).
 141. G. J. Hoijtink, P. J. Zanstra, *Там же*, **3**, 371 (1960).
 142. G. J. Hoijtink, P. J. Zanstra, *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, N. Y., 1962, стр. 577.
 143. J. Elorata, H. Linschitz, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2214 (1963).
 144. R. Suhrmann, R. Matejec, *Ztschr. physik. Chem.*, **14**, 263 (1958).
 145. N. M. Atherton, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1330 (1961).
 146. J. T. Dennison, J. B. Ramsey, *Там же*, **77**, 2615 (1955).
 147. R. L. Ward, S. I. Weissman, *Там же*, **76**, 3612 (1954).
 148. R. L. Ward, S. I. Weissman, *Там же*, **79**, 2086 (1957).
 149. A. C. Aten, J. Dielman, G. J. Hoijtink, *Disc. Faraday Soc.*, **29**, 182 (1960).
 150. R. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1296 (1961); *J. Chem. Phys.*, **36**, 1405 (1962).
 151. B. J. McClelland, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1458 (1961).
 152. N. S. Hush, J. R. Rowlands, *Mol. Phys.*, **6**, 201 (1963).
 153. H. O. Pritchard, *Chem. Rev.*, **52**, 529 (1953).